

2-Л1. "Химия металлов".

элементы (≈ 80)

Металлы простые вещества

сложные вещества ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)

1. Элементы -

максимальный радиус ($r_{мет.} \approx r_{ков.}$)

минимальный потенциал ионизации (ns^1, ns^2, np^m)



восстановительные способности

(положительные степени окисления)

s - IA, IIA (12)

p - min r, max m (9)

d - ($3 \times 10 = 30$)

f - ($2 \times 14 = 28$)

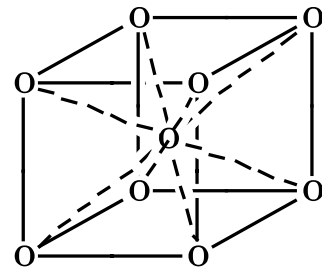
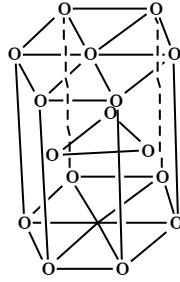
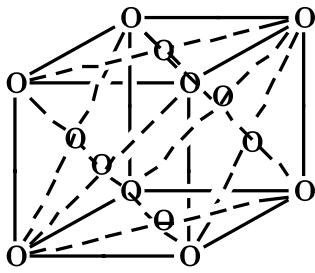
Металлическая связь.

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{дисс. M_2}^{\circ}$, кДж/моль	107,8	73,3	49,9	47,3	43,6
$\Delta H_{ат.}^{\circ}$, кДж/моль	162	110	90	88	79

Качественные характеристики металлической связи ($T_{пл.}, T_{кип.}$).

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{пл.}^{\circ}C.$	180,5	97,8	63,2	39	28,5
$T_{кип.}^{\circ}C$	1347	881,4	765,5	688	705

Основные структуры металлов. Плотнейшая шаровая упаковка (ПШУ).



ГЦК (Cu)

ГПУ (Mg)

ОЦК (α -Fe)

ABC...ABC...

AB..AB..AB..

12 плоскостей скольжения 3 плоскости скольжения

к.ч. 12

к.ч. 12

к.ч. 8

74% заполнения

74% заполнения

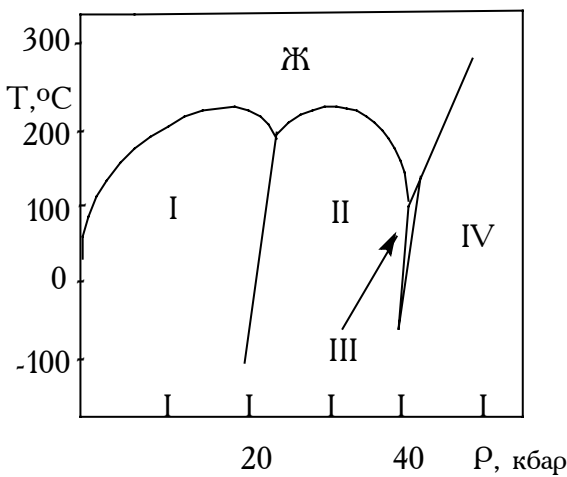
68% заполнения

тригональные пустоты 8N (0,155)

тетраэдрические пустоты 2N (0,255)

октаэдрические пустоты N (0,414)

Однокомпонентные диаграммы.

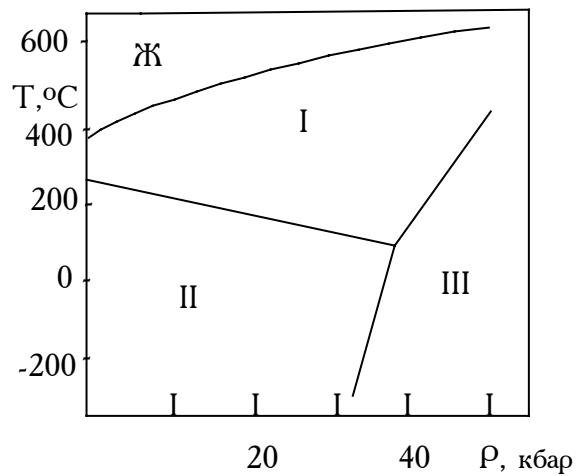


Cs I - ОЦК

II - ГЦК

III - ГЦК (6s \rightarrow 5d)

IV - ГПУ (?)

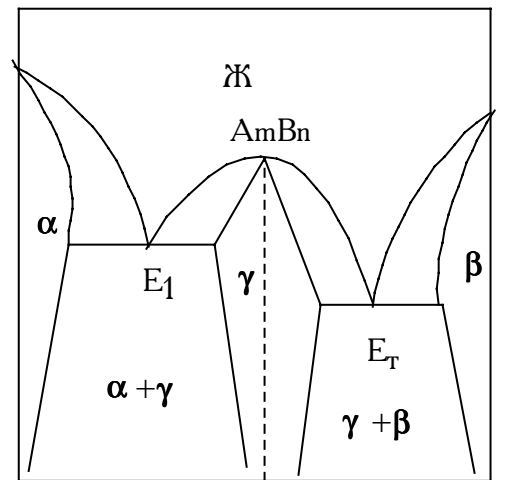
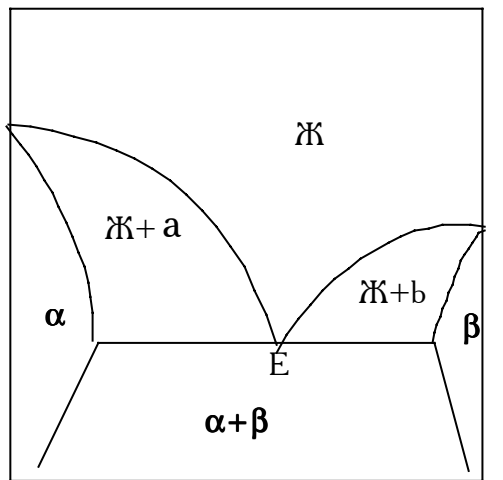
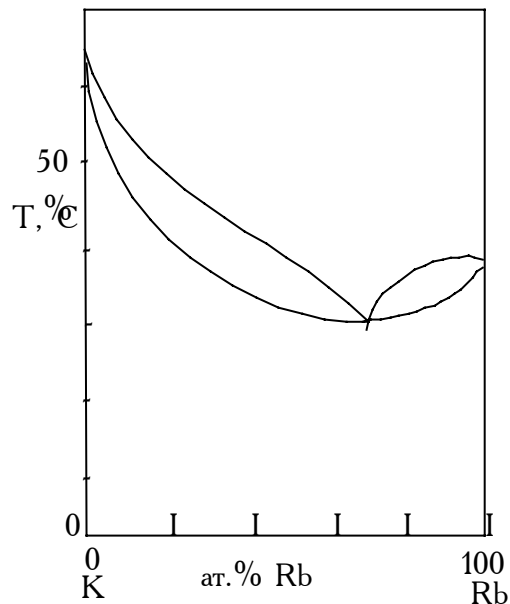
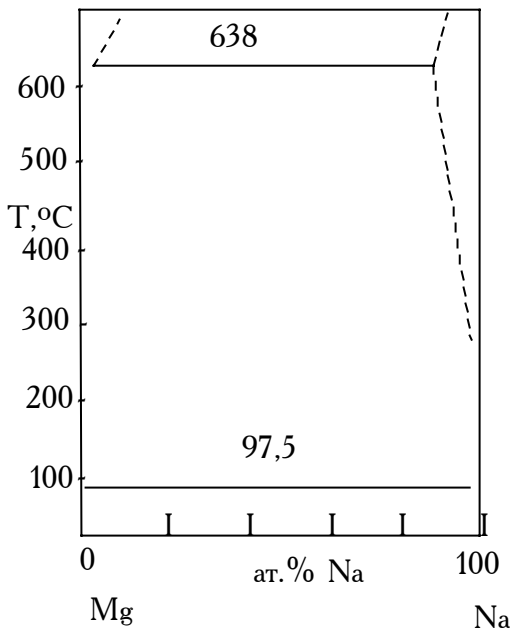


Ti I - ОЦК

II - ГПУ

III - ГЦК

Двухкомпонентные диаграммы.



A

B

A

ИМС

B

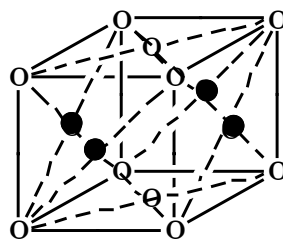
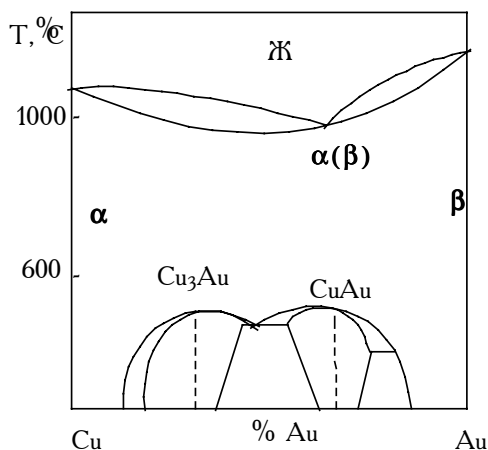
ИМС - интерметаллическое соединение.

1. Правило Руайре. $\Delta r \leq 8-15\%$,

близость ЭО, электронной конфигурации (твердые растворы).

металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
растворимость в β -Ti, ат.%	100	100	28	20	13	10

Соединения Курнакова - ИМС, образующиеся из твердых растворов замещения (при отжиге или охлаждении), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов в узлах решетки ($MgAg_3$, Fe_3Al , Vni_3 , $CuPt$, Vco_3 , $MnAu_3$, Ni_3Au , Ti_3Al). (Близость металлических радиусов).



CuAu

Фазы Лавеса(AB₂).

$$V_A : V_B \approx 2 : 1 \quad (r_A : r_B \approx 1,26)$$

ПШУ. (MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂)

Фазы внедрения (карбиды, нитриды, гидриды,...).

ПШУ металла - внедрение в пустоты.

Правило Хэгга: $r_{\text{Э}} : r_{\text{М}} \leq 0,59$. Если заполняются только октаэдрические пустоты - состав МЭ (тетраэдрические - МЭ₂). TiC, TiH₂.

ФЭК (формальная электронная концентрация) - отношение общего числа электронов (N группы) к числу атомов в формульной единице (Юм-Розери).

Состав и структуры соединений Юм-Розери.

Состав	Число валентных электронов	Число атомов в соединении	ФЭК эл./ат.	Тип структуры
CuZn	1+2	2	3/2	β-фаза
AgMg	1+2	2	3/2	"-"
Cu ₃ Al	3+3	4	6/4=3/2	"-"
InNi	3+0	2	3/2	"-"
Cu ₅ Zn ₈	5+16	13	21/13	γ-фаза
Cu ₉ Al ₄	9+12	13	21/13	"-"
Cu ₃₁ Sn ₈	31+32	39	21/13	"-"
Co ₅ Zn ₂₁	0+42	26	21/13	"-"
AgCd ₃	1+6	4	7/4	ε-фаза
CuZn ₃	1+6	4	7/4	"-"
Ag ₅ Al ₃	5+9	8	7/4	"-"
Cu ₃ Sn	3+4	4	7/4	"-"

Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.92-93, 218-246.

2.Я.А.Угай, “Общая химия”, М.,”Высшая школа”, 1977, стр.329-360.

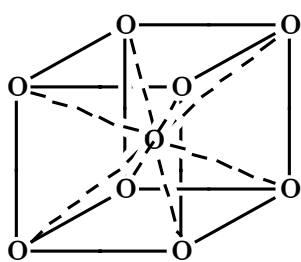
Дополнительная литература.

1. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей “Металлохимия”, М., МГУ, 1986.

2. “Физико-химия твердого тела” (под ред.Б.Сталинского), М., “Химия”, 1972.

2Л2. Щелочные металлы.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
№ пп	3	11	19	37	55	87
I_1 , кДж/моль	520	496	419	403	376	~375
I_2 , кДж/моль	7298	4562	3051	2632	2632	-
$r_{ат.}$, А	1,52	1,86	2,27	2,48	2,65	-
$r_{ион.}$, А	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67	1,78
$\Delta H^{\circ}M_2$, кДж/моль	017,8	73,3	49,9	47,3	43,6	-
d , г/см ³	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	-
$T_{пл.}$, °С	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	-
$T_{кип.}$, °С	1347	881,4	765,5	688	705	-
$\Delta H^{\circ}_{ат.}$, кДж/моль	162	110	90	88	79	-



ОЦК

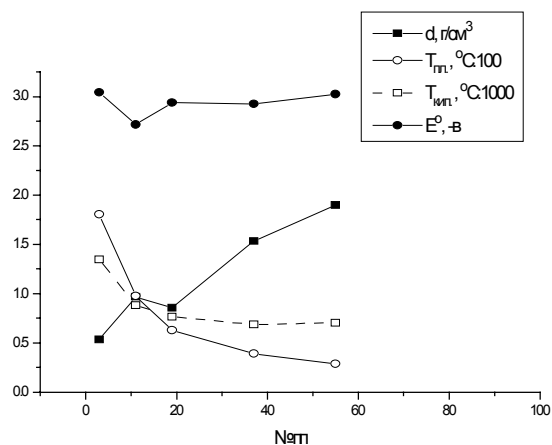
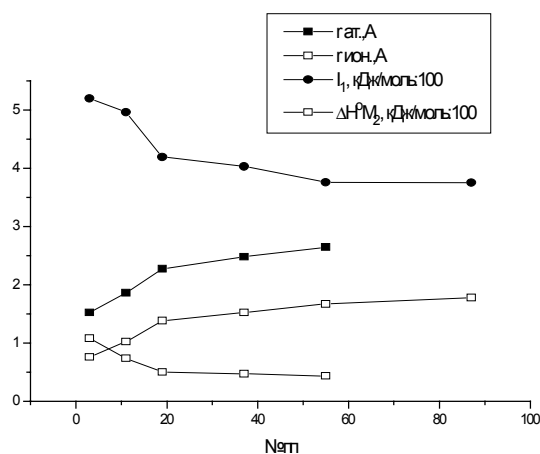
Li $a=3,51$ А (<78 К -

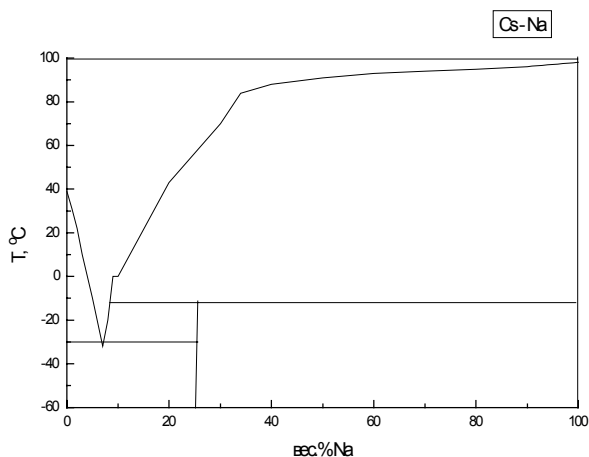
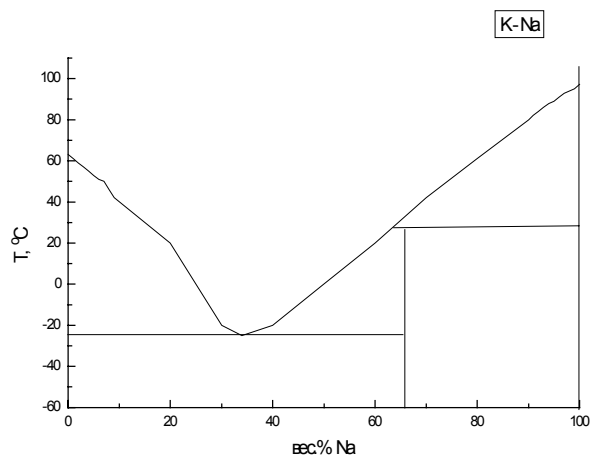
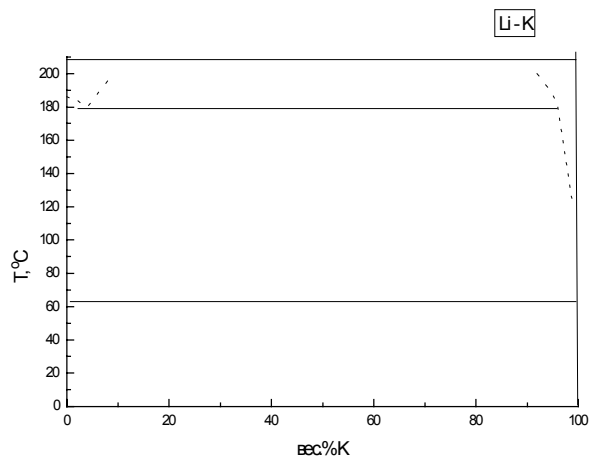
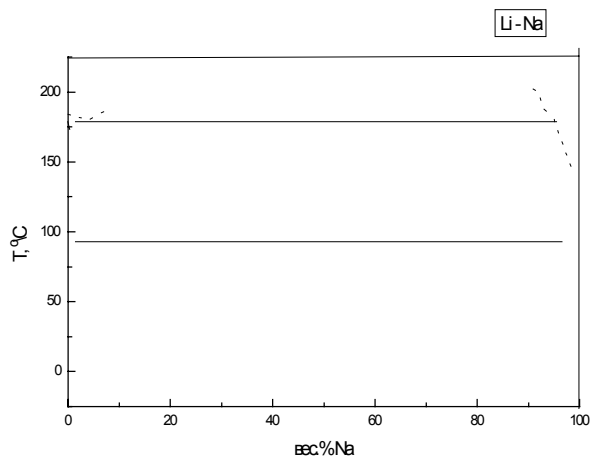
ГПУ $a=3,11; c=5,092$) Na $a=4,29$ А

K $a=5,427$ А Z=2

Rb $a=5,70$ А

Cs $a=6,141$ А





Энтальпии образования ($-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль).

(Энергии кристаллических решеток (E, кДж/моль)/

	MF	MCl	MBr	MI	MH	M ₂ O	MOH
Li	616,9 (1033)	408,3	350,9	270,1 (740)	90,6 (929)	598	485
Na	575,4 (910)	411,1 (772)	361,4 (736)	289 (701)	56,4 (799)	418	426,3
K	568,6	436,7 (704)	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Rb	557,5	435,3	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Cs	554,8 (741)	442,8 (652)	405,0	347,7 (611)	42,3 (611)	317,6	417,1

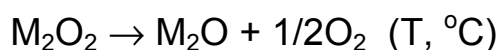
Энтальпии гидратации ионов ($-\Delta H^\circ$, кДж/моль).

ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$-\Delta H$	536	423	339	318	280	489	347	318	276

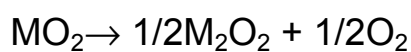
ΔG°_s , (кДж/моль) растворения солей щелочных металлов.

ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	+14	3	-26	-38	-59
Cl^-	-41	-9	-5	-8	-9
Br^-	-57	-17	-6	-7	-2
I^-	-78	-31	-12	-8	0
OH^-	-8	-42	-65	-75	-84
NO_2^-	+4	-13	-35	-	-
HCO_3^-	-	+3	-9	-14	-37
NO_3^-	-15	-7	0	-3	0
ClO_4^-	-	-16	11	13	14
S^{2-}	-	-69	-121	-135	-147
CO_3^{2-}	+17	-4	-36	-50	-73
SO_4^{2-}	-10	+1	+10	+2	-6

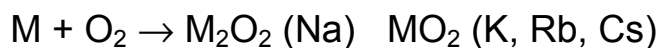
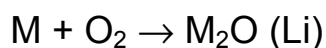
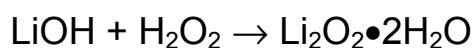
Э	Э ₂ O		Э ₂ O ₂	
	ΔH ⁰ _f , кДж/моль	ΔG ⁰ _f , кДж/моль	ΔH ⁰ _f , кДж/моль	ΔG ⁰ _f , кДж/моль
Li	-595,8	-526,1	-	-
Na	-416	-376,1	-510,4	-446,9
K	-363,2	-323,1	-495,8	-29,8
Rb	-332	-292,9	-	-
Cs	-317,1	-274	-402	-327,2



Li	Na	K	Rb	Cs
342	596	490	567	597



	Na	K	Rb	Cs
T	100	471	600	900
ΔH	4,1	32,4	51,2	58,5



Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.461-470.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.57-66, 259-270.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.210-243.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.8-26.

Дополнительная литература.

1. Ю.И.Остроушко, П.И.Бучихин, В.В.Алексеева, Т.Ф.Набойщикова, Г.А.Ковда, С.А.Щелокова, Р.Н.Алексеева, М.А.Маковецкая, "Литий, его химия и технология", М., "Атомиздат", 1960.